

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 916 335 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.05.1999 Patentblatt 1999/20

(51) Int. Cl.⁶: A61K 7/42

(21) Anmeldenummer: 98114967.7

(22) Anmeldetag: 10.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 13.08.1997 DE 19735093
22.10.1997 DE 19746654
15.12.1997 DE 19755649

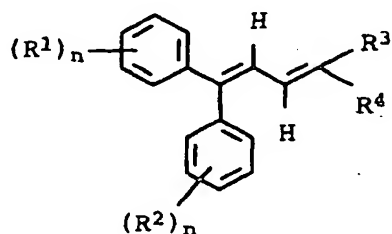
(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Habeck, Thorsten, Dr.
67149 Meckenheim (DE)
- Haremza, Sylke, Dr.
69151 Neckargemünd (DE)
- Schehlmann, Volker, Dr.
67354 Römerberg (DE)
- Westenfelder, Horst
67435 Neustadt (DE)
- Wünsch, Thomas, Dr.
67346 Speyer (DE)
- Drögemüller, Michael, Dr.
68167 Mannheim (DE)
- Bomm, Volker, Dr.
66539 Neunkirchen (DE)

(54) Photostabile UV-Filter enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen

(57) Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,



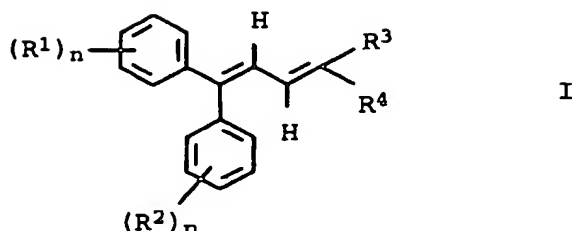
I

in der die Variablen die in der Beschreibung erläuterte Bedeutung haben, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

EP 0 916 335 A2

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschliche Haare gegen UV-Strahlung, speziell im Bereich von 320 bis 400 nm.
- [0002] Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen vermindert werden.
- [0003] Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.
- [0004] Nun haben dermatologische Untersuchungen gezeigt, daß auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d.h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden. All diese Erkenntnisse lassen daher die Entwicklung effizienter Filtersubstanzen für den UV-A-Bereich notwendig erscheinen.
- [0005] Es besteht ein wachsender Bedarf an Lichtschutzmitteln für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die vor allem als UV-A-Filter dienen können und deren Absorptionsmaxima deshalb im Bereich von ca. 320 bis 380 nm liegen sollten. Um mit einer möglichst geringen Einsatzmenge die gewünschte Wirkung zu erzielen, sollten derartige Lichtschutzmittel zusätzlich eine hoch spezifische Extinktion aufweisen. Außerdem müssen Lichtschutzmittel für kosmetische Präparate noch eine Vielzahl weiterer Anforderungen erfüllen, beispielsweise gute Löslichkeit in kosmetischen Ölen, hohe Stabilität der mit ihnen hergestellten Emulsionen, toxikologische Unbedenklichkeit sowie geringen Eigengeruch und geringe Eigenfärbung.
- [0006] Eine weitere Anforderung, der Lichtschutzmittel genügen müssen, ist eine ausreichende Photostabilität. Dies ist aber mit den bisher verfügbaren UV-A absorbierenden Lichtschutzmitteln nicht oder nur unzureichend gewährleistet.
- [0007] In der französischen Patentschrift Nr. 2 440 933 wird das 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan als UV-A-Filter beschrieben. Es wird vorgeschlagen, diesen speziellen UV-A-Filter, der von der Firma GIVAUDAN unter der Bezeichnung "PAR-SOL 1789" verkauft wird, mit verschiedenen UV-B-Filtern zu kombinieren, um die gesamten UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 280 bis 380 nm zu absorbieren.
- [0008] Dieser UV-A-Filter ist jedoch, wenn er allein oder in Kombination mit UV-B-Filtern verwendet wird, photochemisch nicht beständig genug, um einen anhaltenden Schutz der Haut während eines längeren Sonnenbades zu gewährleisten, was wiederholte Anwendungen in regelmäßigen und kurzen Abständen erfordert, wenn man einen wirksamen Schutz der Haut gegen die gesamten UV-Strahlen erzielen möchte.
- [0009] Deshalb sollen gemäß EP-A-0 514 491 die nicht ausreichend photostabilen UV-A-Filter durch den Zusatz von 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäureestern stabilisiert werden, die selbst im UV-B-Bereich als Filter dienen.
- [0010] Weiterhin wurde gemäß EP-A-0 251 398 schon vorgeschlagen, UV-A- und UV-B-Strahlung absorbierende Chromophore durch ein Bindeglied in einem Molekül zu vereinen. Dies hat den Nachteil, daß einerseits keine freie Kombination von UV-A- und UV-B-Filtern in der kosmetischen Zubereitung mehr möglich ist und daß Schwierigkeiten bei der chemischen Verknüpfung der Chromophore nur bestimmte Kombinationen zulassen.
- [0011] US 4,950,467 beschreibt die Verwendung von 2,4-Pentadiensäurederivaten als UV-Absorber in kosmetischen Präparaten. Die in dieser Patentschrift bevorzugt genannten Monoaryl-substituierten Verbindungen haben ebenfalls den Nachteil, daß sie nicht genügend photostabil sind.
- [0012] Es bestand daher die Aufgabe, Lichtschutzmittel für kosmetische und pharmazeutische Zwecke vorzuschlagen, die im UV-A-Bereich mit hoher Extinktion absorbieren, die photostabil sind, eine geringe Eigenfarbe d.h. eine scharfe Bandenstruktur aufweisen und je nach Substituent in Öl oder Wasser löslich sind.
- [0013] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

- R¹ und R²** Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;
- R³** Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;
- R⁴** COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁶)=O, O=S(-OR⁶)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;
- R⁵ bis R⁸** Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,
- n** 1 bis 3,

wobei die Variablen R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

[0014] Als Alkylreste R¹ bis R⁸ seien verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₀-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

[0015] Als Alkenylreste R¹ bis R⁸ seien verzweigte oder unverzweigte C₂-C₁₀-Alkenylketten, bevorzugt Vinyl, Propenyl, Isopropenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 1-Heptenyl, 2-Heptenyl, 1-Octenyl oder 2-Octenyl genannt.

[0016] Als Cycloalkylreste seien für R¹ bis R⁸ bevorzugt verzweigte oder unverzweigte C₃-C₁₀-Cycloalkylketten wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Ethylcyclopropyl, 1-Propylcyclopropyl, 1-Butylcyclopropyl, 1-Pentylcyclopropyl, 1-Methyl-1-Butylcyclopropyl, 1,2-Dimethylcyclopropyl, 1-Methyl-2-Ethylcyclopropyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl genannt.

[0017] Als Cycloalkenylreste seien für R¹ bis R⁸ bevorzugt verzweigte oder unverzweigte, C₃-C₁₀-Cycloalkenylketten mit einer oder mehreren Doppelbindungen wie Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3-Cyclohexadienyl, 1,4-Cyclohexadienyl, Cycloheptenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, 1,5-Cyclooctadienyl, Cyclooctatetraenyl, Cyclononenyl oder Cyclodecenyl genannt.

[0018] Die Cycloalkenyl- und Cycloalkylreste können ggf. mit einem oder mehreren, z.B. 1 bis 3 Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein oder 1 bis 3 Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff, dessen freie Valenzen durch Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl abgesättigt sein können oder Sauerstoff im Ring enthalten.

[0019] Als Bicycloalkyl- oder Bicycloalkenylreste seien für R³ bis R⁸ gesättigte oder ungesättigte C₇-C₁₀ bicyclische Ringsysteme, insbesondere bicyclische Terpene wie Pinan-, Pinen-, Bornan-, Campherderivate oder auch Adamantan genannt.

[0020] Als Alkoxyreste für R¹ und R² kommen solche mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen in Betracht.

[0021] Beispielsweise sind zu nennen:

Methoxy-	Ethoxy-
Isopropoxy-	n-Propoxy-
1-Methylpropoxy-	n-Butoxy-
n-Pentoxy-	2-Methylpropoxy-
3-Methylbutoxy-	1,1-Dimethylpropoxy-
2,2-Dimethylpropoxy-	Hexoxy-
1-Methyl-1-ethylpropoxy-	Heptoxy-
Octoxy-	2-Ethylhexoxy-

[0022] Alkoxy-carbonylreste für R¹ und R² sind z.B. Ester, die die oben genannten Alkoxyreste oder Reste von höheren Alkoholen z.B. mit bis zu 20 C-Atomen, wie iso-C₁₅-Alkohol, enthalten.

[0023] Als Mono- oder Dialkylaminoreste für R¹ und R² kommen solche in Betracht, die Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Isopropyl-, 1-Methylpropyl-, n-Pentyl-, 3-Methylbutyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Methyl-1-ethylpropyl- und Octyl.

[0024] Unter Aryl sind aromatische Ringe oder Ringsysteme mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, die ggf. mit einem oder mehreren Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein können. Bevorzugt sind ggf. substituiertes Phenyl, Methoxyphenyl und Naphthyl.

[0025] Heteroaryl-Reste sind vorteilhafterweise einfache oder kondensierte aromatische Ringsysteme mit einem oder mehreren heteroaromatischen 3- bis 7-gliedrigen Ringen. Als Heteroatome können ein oder mehrere Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoffatome im Ring oder Ringsystem enthalten sein.

[0026] Hydrophile d.h. die Wasserlöslichkeit der Verbindungen der Formel I ermöglichende Reste für R¹ und R² sind z.B. Carboxy- und Sulfoxyreste und insbesondere deren Salze mit beliebigen physiologisch verträglichen Kationen, wie die Alkalisalze oder wie die Trialkylammoniumsalze, wie Tri-(hydroxyalkyl)-ammoniumsalze oder die 2-Methylpropan-1-ol-2-ammoniumsalze. Ferner kommen Ammonium-, insbesondere Alkylammoniumreste mit beliebigen physiologisch verträglichen Anionen in Betracht.

[0027] Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl,

Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3

bedeutet.

[0028] Als C₁-C₁₂-Alkylreste seien für R¹ bis R⁶ besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl genannt.

[0029] Als Cycloalkylreste seien für R³ bis R⁶ besonders bevorzugt verzweigtes oder unverzweigtes Cyclopentyl und Cyclohexyl genannt.

[0030] Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen für R¹ und R² besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexyl in Betracht.

[0031] Als Bicycloalkylreste seien für R³ bis R⁶ besondere bevorzugt Campherderivate genannt.

[0032] Die Substituenten R¹ und R² können jeweils in ortho, meta und/oder para Position am Aromaten gebunden sein. Im Falle von disubstituierten Aromaten (n = 2) können R¹ und R² in ortho/para oder meta/para Position vorliegen. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I mit n = 1, in denen R¹ gleich R² ist und beide Reste in der para-Position vorliegen.

[0033] Besonders bevorzugt ist weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel I, in der R³ oder R⁴ nicht H, CN, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, sein darf, wenn R⁴ bzw. R³ COOR⁵ oder COOR⁶ bedeutet.

[0034] Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl;

R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁶R⁵, CN, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, wobei R³ oder R⁴ nicht COOR⁵ oder COOR⁶ sein darf, wenn R⁴ CN bzw. R³ Wasserstoff oder CN ist;

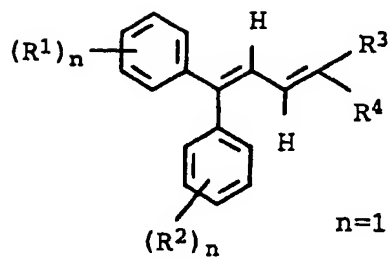
R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3

bedeutet.

[0035] Weiterhin weisen Verbindungen der Formel I (n = 1) besondere photostabile Eigenschaften aus, bei denen die Substituenten R¹ bis R⁴ in der in Tabelle 1 genannten Kombination vorliegen:

Tabelle 1:



R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴
H	H		H	COR ⁶
H	H		H	CONR ⁵ R ⁶
H	H		H	CN
H	H		COOR ⁵	COOR ⁶
H	H		COOR ⁵	COR ⁶
H	H		COR ⁵	COR ⁶
H	H		CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
H	H		CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
H	H		CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
H	H		CN	COR ⁶
H	H		CN	CONR ⁵ R ⁶
H	H		CN	CN
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	H	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	H	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	H	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	H	CN

R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	H	CN
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	H	CN
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	CN	CN
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	CN	CN
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	CN	CN
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	H	CN
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	H	CN
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	H	CN
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	COOR ⁵	COOR ⁶

R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	CN	CN
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	CN	CN
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	CN	CN
Carboxylat	Carboxylat	para	H	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	ortho	H	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	H	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	para	H	CONR ⁵ R ⁶
Carboxylat	Carboxylat	ortho	H	CONR ⁵ R ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	H	CONR ⁵ R ⁶
Carboxylat	Carboxylat	para	H	CN
Carboxylat	Carboxylat	ortho	H	CN
Carboxylat	Carboxylat	meta	H	CN
Carboxylat	Carboxylat	para	COOR ⁵	COOR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	COOR ⁵	COOR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	para	COOR ⁵	COR ⁶

EP 0 916 335 A2

R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴
Carboxylat	Carboxylat	ortho	COOR ⁵	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	COOR ⁵	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	para	COR ⁵	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	ortho	COR ⁵	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	COR ⁵	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	para	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	para	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	para	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
Carboxylat	Carboxylat	para	CN	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CN	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	CN	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	para	CN	CONR ⁵ R ⁶
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CN	CONR ⁵ R ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	CN	CONR ⁵ R ⁶
Carboxylat	Carboxylat	para	CN	CN
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CN	CN
Carboxylat	Carboxylat	meta	CN	CN
Sulfonat	Sulfonat	para	H	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	ortho	H	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	H	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	para	H	CONR ⁵ R ⁶
Sulfonat	Sulfonat	ortho	H	CONR ⁵ R ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	H	CONR ⁵ R ⁶
Sulfonat	Sulfonat	para	H	CN
Sulfonat	Sulfonat	ortho	H	CN
Sulfonat	Sulfonat	meta	H	CN
Sulfonat	Sulfonat	para	COOR ⁵	COOR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	COOR ⁵	COOR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	para	COOR ⁵	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	ortho	COOR ⁵	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	COOR ⁵	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	para	COR ⁵	COR ⁶

R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴
Sulfonat	Sulfonat	ortho	COR ⁵	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	COR ⁵	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	para	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	para	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	para	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
Sulfonat	Sulfonat	para	CN	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CN	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	CN	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	para	CN	CONR ⁵ R ⁶
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CN	CONR ⁵ R ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	CN	CONR ⁵ R ⁶
Sulfonat	Sulfonat	para	CN	CN
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CN	CN
Sulfonat	Sulfonat	meta	CN	CN
Ammonium	Ammonium	para	H	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	ortho	H	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	meta	H	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	para	H	CONR ⁵ R ⁶
Ammonium	Ammonium	ortho	H	CONR ⁵ R ⁶
Ammonium	Ammonium	meta	H	CONR ⁵ R ⁶
Ammonium	Ammonium	para	H	CN
Ammonium	Ammonium	ortho	H	CN
Ammonium	Ammonium	meta	H	CN
Ammonium	Ammonium	para	COOR ⁵	COOR ⁶
Ammonium	Ammonium	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶
Ammonium	Ammonium	meta	COOR ⁵	COOR ⁶
Ammonium	Ammonium	para	COOR ⁵	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	ortho	COOR ⁵	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	meta	COOR ⁵	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	para	COR ⁵	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	ortho	COR ⁵	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	meta	COR ⁵	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	para	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶

R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴
Ammonium	Ammonium	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
Ammonium	Ammonium	meta	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
Ammonium	Ammonium	para	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	meta	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	para	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
Ammonium	Ammonium	ortho	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
Ammonium	Ammonium	meta	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
Ammonium	Ammonium	para	CN	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	ortho	CN	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	meta	CN	COR ⁶
Ammonium	Ammonium	para	CN	CONR ⁵ R ⁶
Ammonium	Ammonium	ortho	CN	CONR ⁵ R ⁶
Ammonium	Ammonium	meta	CN	CONR ⁵ R ⁶
Ammonium	Ammonium	para	CN	CN
Ammonium	Ammonium	ortho	CN	CN
Ammonium	Ammonium	meta	CN	CN

[0036] Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung solcher Verbindungen der Formel I, in der

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶;

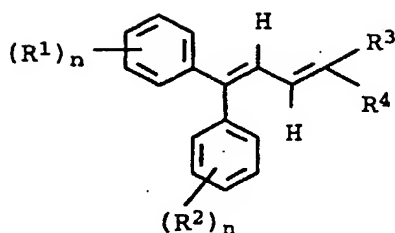
R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3

bedeutet, da diese Verbindungen besonders photostabil und gleichzeitig farblos sind.

[0037] Die Erfindung betrifft auch 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia,



Ia

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

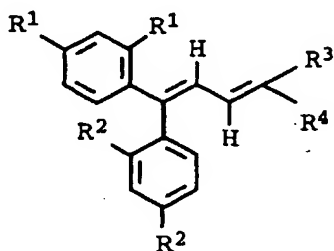
R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶;

R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3, wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein dürfen, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten.

[0038] Bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ib,



Ib

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

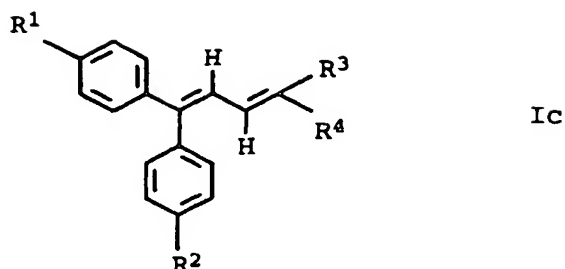
R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl;

R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶;

R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein darf, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten.

[0039] Besonders bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ic,



15 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl;

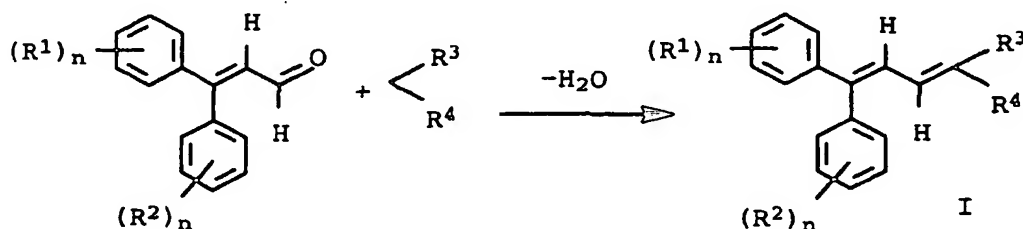
R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶;

R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein darf, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten.

[0040] Die genauere Definition der Substituenten R¹ bis R⁶ der Verbindungen Ia bis Ic entspricht der bereits eingangs für die Verbindung I erfolgten Beschreibung.

[0041] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I können nach der Gleichung



durch Kondensation hergestellt werden, wobei R¹ bis R⁴ die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

[0042] Die oben genannte Kondensation kann sowohl basen- als auch säurekatalysiert erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind:

tertiäre Amine, wie z.B. Pyridin, Morpholin, Triethylamin, Triethanolamin;

sekundäre Amine, wie z.B. Piperidin, Dimethylamin, Diethylamin;

NH₃, NaNH₂, KNH₂, NH₄OAc;

basisches Aluminiumoxid, basischer Ionenaustauscher;

Na₂CO₃, K₂CO₃;

saure Katalysatoren, wie z.B. Eisessig, Ameisensäure, Propionsäure;

HCl, H₂SO₄, HNO₃;

saurer Ionenaustauscher.

[0043] Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0.1 bis 50 mol-%, bevorzugt 0.5 bis 20 mol-%, der Menge des eingesetzten Aldehyds.

[0044] Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 150°C, besonders 30 bis 100°C, besonders bevorzugt 40 bis 80°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

[0045] Als Lösungsmittel können Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol oder Isopropanol; Aromaten, wie z.B. Toluol oder Xylol; Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Heptan oder Hexan; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chloroform oder Dichlormethan; Miglyol, Tetrahydrofuran eingesetzt werden. Die Reaktion kann aber auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

[0046] Beispielsweise ergibt die Umsetzung von β -Phenylzimtaldehyd mit Malonsäurediethylester in Gegenwart von Piperidin als Katalysator die Verbindung 1 in Tab. 2.

[0047] Es ist auch möglich, ausgehend von Methyl- oder Ethylestern, wie z.B. Verbindung 1 in Tabelle 2, längerkettige Ester durch Umesterungsreaktionen in Gegenwart eines basischen Katalysators herzustellen.

[0048] Für die Umesterung geeignete Katalysatoren sind:

basische Alkali- und Erdalkalisalze, bevorzugt solche, die weder in den Edukten noch in den Produkten löslich sind und sich nach Reaktionsende leicht abtrennen lassen, besonders bevorzugt: Natrium-, Kalium- oder Calciumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat;

Erdalkalioxide, bevorzugt Calcium- oder Magnesiumoxid und

basische Zeolithe.

[0049] Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 1 bis 80 mol-%, bevorzugt 5 bis 50 mol-%, der Menge des eingesetzten Esters.

[0050] Die Menge an eingesetzten Alkohol muß mindestens äquimolar sein zur eingesetzten Menge an Ausgangsester, beispielsweise Verbindung 1 in Tabelle 2. Bevorzugt werden Mengen von 200 bis 500 mol-% des Alkohols verwendet.

[0051] Die Entfernung des gebildeten Methanols oder Ethanols erfolgt destillativ.

[0052] Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 50 bis 250°C, besonders 60 bis 150°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

[0053] Als Lösungsmittel können inerte, höher siedende Verbindungen wie Xylole, aber auch Toluol oder Gemische der eingesetzten Alkohole mit flüssigen, kurzkettigen Alkanen wie Hexan und Heptan, eingesetzt werden. Bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei in dem eingesetzten Alkohol.

[0054] Die Umesterung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Fahrweise leitet man die reaktionspartner vorzugsweise über ein Festbett aus einer unlöslichen Base.

[0055] Für den Fall, daß $R^3 \neq R^4$, können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I prinzipiell in ihren verschiedenen geometrischen Isomeren, d. h. mit einem Z,Z; Z,E; E,Z und/oder E,E-konfigurierten Diensystem, vorliegen. Bevorzugt als kosmetische Lichtschutzmittel sind die all-E- und/oder all-Z-Isomeren, ganz besonders bevorzugt sind die all-E-Isomeren.

[0056] Ist $R^3 = R^4$, so kann die C-C Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 (in Nachbarstellung zum Diarylsystem) in der E- und/oder Z-Konfiguration, bevorzugt in der Z-Konfiguration vorliegen.

[0057] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitung, eine oder mehrere der Verbindungen der Formel I zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-A- und UV-B-Bereich absorbierenden Verbindungen als Lichtschutzmittel enthalten, wobei die Verbindungen der Formel I in der Regel in geringerer Menge als die UV-B-absorbierenden Verbindungen eingesetzt werden.

[0058] Die Lichtschutzmittel enthaltenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sind in der Regel auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Es sind aber auch Zubereitungen allein auf wäßriger Basis bei Verwendung von Verbindungen mit hydrophilen Substituenten möglich. Demgemäß kommen Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele in Betracht.

[0059] Solche Sonnenschutzpräparate können demgemäß in flüssiger, pastöser oder fester Form vorliegen, beispielsweise als Wasser-in-Öl-Cremes, Öl-in-Wasser-Cremes und -Lotionen, Aerosol-Schaumcremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder, Sprays oder alkoholisch-wäßrige Lotionen.

[0060] Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäurecetylstearylester, hydriertes Polyisobuten, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceride, mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure.

[0061] Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z.B. Co-Emulgatoren, Fette

und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z.B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitamin-komplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

[0062] Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-% und der nicht wäßrige Anteil ("Aktivsubstanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

[0063] Schließlich können weitere an sich bekannte im UV-Bereich absorbierenden Substanzen mitverwendet werden, sofern sie im Gesamtsystem der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus UV-Filtern stabil sind.

[0064] Der größte Teil der Lichtschutzmittel in den zum Schutz der menschlichen Epidermis dienenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen besteht aus Verbindungen, die UV-Licht im UV-B-Bereich absorbieren d.h. im Bereich von 280 bis 320 nm. Beispielsweise beträgt der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden UV-A-Absorber 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von UV-B und UV-A absorbierenden Substanzen.

[0065] Als UV-Filtersubstanzen, die in Kombination mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I angewandt werden, kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht. Beispielsweise sind zu nennen:

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
1	4-Aminobenzoessäure	150-13-0
2	3-(4'-Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
3	3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9
4	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131-57-7
5	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Ka- lium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze	27503-81-7
6	3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dime- thyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfon- säure) und ihre Salze	90457-82-2
7	4-Bis(polyethoxy) amino-benzoessäurepolyethoxy- ethylester	113010-52-9
8	4-Dimethylamino-benzoessäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
9	Salicylsäure-2-ethylhexylester	118-60-5
10	4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	71617-10-2
11	4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	5466-77-3
12	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon- (Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
13	3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on	36861-47-9
14	3-Benzylidenbornan-2-on	15087-24-8
15	1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63250-25-9
16	4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7
17	2,4,6-Triänilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin	88122-99-0
18	3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
19	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester	5232-99-5
20	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester	6197-30-4
21	Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
22	Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoessäure-1-glyceryl-ester	136-44-7
23	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131-53-3
24	2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexonon)	1641-17-4
25	Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
26	Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	4732-70-1
27	3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8
28	4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan	70356-09-1
29	2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5

[0066] Schließlich sind auch mikronisierte Pigmente wie Titandioxid und Zinkoxid zu nennen.

[0067] Zum Schutz menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die erfindungsgemäßen Lichtschutzmittel der Formel I in Shampoos, Lotionen, Gelen, Haarsprays, Aerosol-Schaumcremes oder Emulsionen in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingearbeitet werden. Die jeweiligen Formulierungen können dabei u.a. zum Waschen, Färben sowie zum Frisieren der Haare verwendet werden.

[0068] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zeichnen sich in der Regel durch ein besonders hohes Absorptionsvermögen im Bereich der UV-A-Strahlung mit scharfer Bandenstruktur aus. Weiterhin sind sie gut in kosmetischen Ölen löslich und lassen sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten. Die mit den Verbindungen I hergestellten Emulsionen zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stabilität, die Verbindungen I selber durch ihre hohe Photostabilität aus, und die mit I hergestellten Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.

[0069] Die UV-Filterwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann auch zur Stabilisierung von Wirk- und Hilfsstoffen in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen ausgenutzt werden.

[0070] Gegenstand der Erfindung sind auch die Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Medikament sowie pharmazeutische Mittel zur vorbeugenden Behandlung von Entzündungen und Allergien der Haut sowie zur Verhütung bestimmter Hautkrebsarten, welche eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I als Wirkstoff enthalten.

[0071] Das erfindungsgemäße pharmazeutische Mittel kann oral oder topisch verabreicht werden. Für die orale Verabreichung liegt das pharmazeutische Mittel in Form von u.a. Pastillen, Gelatinekapseln, Dragees, als Sirup, Lösung,

Emulsion oder Suspension vor. Die topische Anwendung der pharmazeutischen Mittel erfolgt beispielsweise als Salbe, Creme, Gel, Spray, Lösung oder Lotion.

Beispiele:

I. Herstellung

Beispiel 1

Herstellvorschrift für die Verbindung der Nr. 1 der Tabelle 2

[0072] 0.1 mol β -Phenylzimtaldehyd und 0.1 mol Malonsäurediethylester wurden in 100 ml Ethanol gelöst, mit je 1 ml Piperidin und Eisessig versetzt und 5 h auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und auf 0°C abgekühlt, wobei das Endprodukt auskristallisierte. Nach Abfiltrieren der Kristalle und Trocknung erhielt man 33 g (90% d. Th.) der Verbindung 1 der Tabelle 2 als farblose Kristalle. Reinheit: > 99 % (GC)

[0073] Die Herstellung der Verbindungen 2 und 3 sowie 8 bis 15 der Tabelle 2 erfolgt analog Beispiel 1.

[0074] Die Verbindungen 18 bis 20 wurden analog Beispiel 1 durch Umsetzung von Malonsäurediethylester mit den entsprechenden Methyl-, tert. Butyl- oder Methoxy-substituierten β -Phenylzimtaldehyden hergestellt.

Beispiel 2

[0075] Die Verbindungen 4 bis 7 der Tabelle 2 wurden durch Umestern der Verbindung aus Beispiel 1 mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart von Natriumcarbonat als Katalysator hergestellt. Das freiwerdende Ethanol wurde abdestilliert und die als Öl anfallenden Wertprodukte 4 bis 7 durch Destillation aufgereinigt.

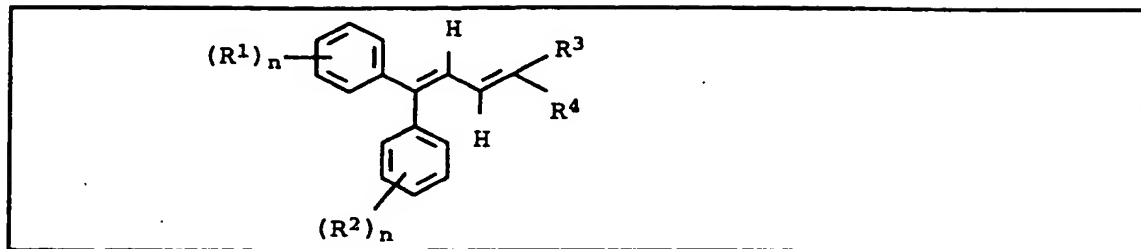
Beispiel 3

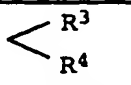




Herstellvorschrift für die Verbindung der Nr. 17 der Tabelle 2

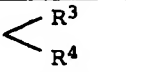
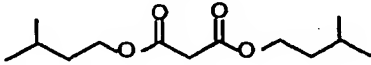

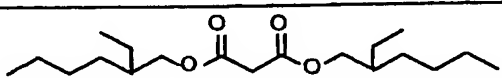

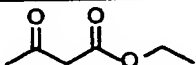
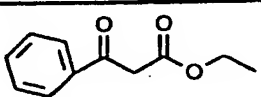
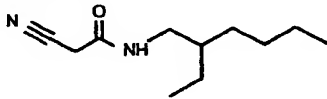
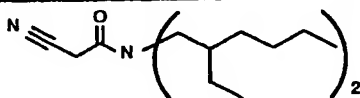
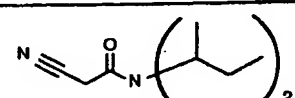
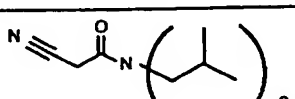
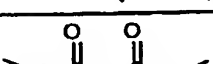
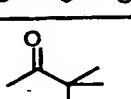
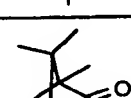

[0076] 0.1 mol Campher in 40 ml Xylol werden mit 0.1 mol KOH versetzt und auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird über 6 h langsam eine Lösung von 0.105 mol β -Phenylzimtaldehyd in Xylol zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser versetzt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Solvens wird der ölige Rückstand aus Methanol/Wasser kristallisiert. Man erhält 22 g (64 %) farblose Kristalle der Verbindung 17 der Tabelle 2. Reinheit 99 % (HPLC, Isomeren-Gemisch).


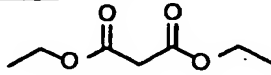
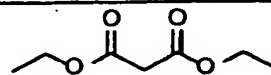
[0077] Die Herstellung der Verbindung 16 der Tabelle 2 erfolgt durch Umsetzung von β -Phenylzimtaldehyd mit Pinalon analog Beispiel 2.

Tabelle 2:



Nr.		R¹	R²	n	λ_{max} (nm)	E¹¹
1)		H	H	1	334	802
2)		H	H	1	334	775
3)		H	H	1	334	684
4)		H	H	1	334	681

Nr.		R ¹	R ²	n	λ_{\max} (nm)	E ¹ ₁
5)		H	H	1	333	655
6)		H	H	1	334	602
7)		H	H	1	334	580
8)		H	H	1	344	977
9)		H	H	1	342	806
10)		H	H	1	336	693
11)		H	H	1	350	806
12)		H	H	1	342	525
13)		H	H	1	340	776
14)		H	H	1	338	802
15)		H	H	1	332	814
16)		H	H	1	334	960
17)		H	H	1	338	901
18)		1)	1)	1	364	672

Nr.		R ¹	R ²	n	λ _{max} (nm)	E ₁ ¹
19)		2)	2)	1	346	643
20)		3)	3)	2	338	699

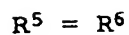
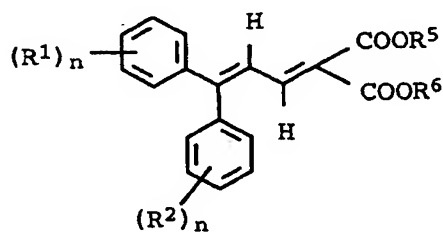
1) R¹ = R² = Methoxy (in para-Stellung substituiert)

2) R¹ = R² = tert. Butyl (in para-Stellung substituiert)

3) R¹ = R² = Methyl (in ortho- und para-Stellung substituiert)

[0078] Analog oder wie im allgemeinen Teil beschrieben lassen sich die Verbindungen in den Tabellen 3 und 4 herstellen.

Tabelle 3:



Nr.	$R^5 = R^6$	R^1	R^2	n	Position
1)	n-Propyl	H	H	1	-
2)	2,2-Dimethylpropyl	H	H	1	-
3)	n-Pentyl	H	H	1	-
4)	3-Methylbutyl	H	H	1	-
5)	2-Methylbutyl	H	H	1	-
6)	1-Methylbutyl	H	H	1	-
7)	n-Heptyl	H	H	1	-
8)	n-Octyl	H	H	1	-
9)	Methyl	Methyl	Methyl	1	para
10)	Ethyl	Methyl	Methyl	1	para
11)	n-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
12)	iso-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
13)	n-Butyl	Methyl	Methyl	1	para
14)	2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
15)	1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
16)	2,2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
17)	n-Pentyl	Methyl	Methyl	1	para
18)	3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
19)	2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
20)	1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
21)	n-Hexyl	Methyl	Methyl	1	para
22)	n-Heptyl	Methyl	Methyl	1	para
23)	n-Octyl	Methyl	Methyl	1	para
24)	2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	1	para
25)	Methyl	Ethyl	Ethyl	1	para
26)	Ethyl	Ethyl	Ethyl	1	para
27)	n-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
28)	iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
29)	n-Butyl	Ethyl	Ethyl	1	para
30)	2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
31)	1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
32)	2,2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
33)	n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	1	para
34)	3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
35)	2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
36)	1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
37)	n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
38)	n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	1	para
39)	n-Octyl	Ethyl	Ethyl	1	para
40)	2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
41)	Methyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
42)	Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
43)	n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
44)	iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
45)	n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
46)	2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
47)	1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
48)	2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
49)	n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
50)	3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
51)	2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
52)	1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
53)	n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
54)	n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
55)	n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
56)	2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
57)	Methyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
58)	Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
59)	n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
60)	iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
61)	n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
62)	2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
63)	1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
64)	2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
65)	n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
66)	3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
67)	2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
68)	1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
69)	n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
70)	n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
71)	n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
72)	2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
73)	Methyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
74)	Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
75)	n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
76)	iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
77)	n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
78)	2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
79)	1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
80)	2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
81)	n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
82)	3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
83)	2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
84)	1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
85)	n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
86)	n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
87)	n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
88)	2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
89)	Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
90)	Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
91)	n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
92)	iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
93)	n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
94)	2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
95)	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
96)	2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
97)	n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
98)	3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
99)	2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
100)	1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
101)	n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
102)	n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
103)	n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
104)	2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
105)	Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
106)	Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
107)	n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
108)	iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
109)	n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
110)	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
111)	1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
112)	2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
113)	n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
114)	3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
115)	2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
116)	1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
117)	n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
118)	n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
119)	n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
120)	2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
121)	Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
122)	Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
123)	n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
124)	iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
125)	n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
126)	2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
127)	1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
128)	2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
129)	n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
130)	3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
131)	2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
132)	1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
133)	n-Hexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
134)	n-Heptyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
135)	n-Octyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
136)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
137)	Methyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
138)	Ethyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
139)	n-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
140)	iso-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
141)	n-Butyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
142)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
143)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
144)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
145)	n-Pentyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
146)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
147)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
148)	1-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
149)	n-Hexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
150)	n-Heptyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
151)	n-Octyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
152)	2-Ethylhexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
153)	Methyl	Methoxy	Methoxy	1	para
154)	Ethyl	Methoxy	Methoxy	1	para
155)	n-Propyl	Methoxy	Methoxy	1	para
156)	iso-Propyl	Methoxy	Methoxy	1	para
157)	n-Butyl	Methoxy	Methoxy	1	para
158)	2-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
159)	1-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
160)	2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
161)	n-Pentyl	Methoxy	Methoxy	1	para
162)	3-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
163)	2-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
164)	1-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
165)	n-Hexyl	Methoxy	Methoxy	1	para
166)	n-Heptyl	Methoxy	Methoxy	1	para
167)	n-Octyl	Methoxy	Methoxy	1	para
168)	2-Ethylhexyl	Methoxy	Methoxy	1	para
169)	Methyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
170)	Ethyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
171)	n-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
172)	iso-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
173)	n-Butyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
174)	2-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
175)	1-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
176)	2,2-Dimethylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
177)	n-Pentyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
178)	3-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
179)	2-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
180)	1-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
181)	n-Hexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
182)	n-Heptyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
183)	n-Octyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
184)	2-Ethylhexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
185)	Methyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
186)	n-Propyl	Methyl	Methyl	2	-
187)	iso-Propyl	Methyl	Methyl	2	-
188)	n-Butyl	Methyl	Methyl	2	-
189)	2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	-
190)	1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	-
191)	2,2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
192)	n-Pentyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
193)	3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
194)	2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
195)	1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
196)	n-Hexyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
197)	n-Heptyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
198)	n-Octyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
199)	2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
200)	Methyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
201)	Ethyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
202)	n-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
203)	iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
204)	n-Butyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
205)	2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
206)	1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
207)	2,2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
208)	n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
209)	3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
210)	2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
211)	1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
212)	n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
213)	n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
214)	n-Octyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
215)	2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
216)	Methyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
217)	Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
218)	n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
219)	iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
220)	n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
221)	2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
222)	1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
223)	2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
224)	n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
225)	3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
226)	2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
227)	1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
228)	n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
229)	n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
230)	n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
231)	2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p ^{*)}
232)	Methyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
233)	Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
234)	n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
235)	iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
236)	n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
237)	2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
238)	1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
239)	2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
240)	n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
241)	3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
242)	2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
243)	1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
244)	n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
245)	n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}
246)	n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p ^{*)}

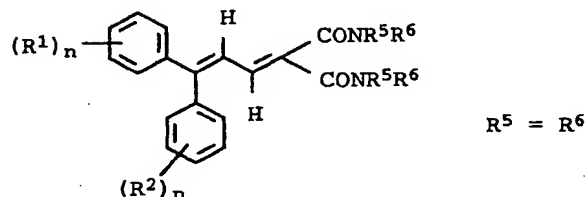
Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
247)	2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*]
248)	Methyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
249)	Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
250)	n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
251)	iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
252)	n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
253)	2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
254)	1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
255)	2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
256)	n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
257)	3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
258)	2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
259)	1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
260)	n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
261)	n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
262)	n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
263)	2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p [*]
264)	Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
265)	Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
266)	n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
267)	iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
268)	n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
269)	2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
270)	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
271)	2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
272)	n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
273)	3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
274)	2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
275)	1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
276)	n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
277)	n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
278)	n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
279)	2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p [*]
280)	Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p [*]
281)	Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p [*]
282)	n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p [*]
283)	iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p [*]
284)	n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p [*]

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
285)	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
286)	1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
287)	2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
288)	n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
289)	3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
290)	2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
291)	1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
292)	n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
293)	n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
294)	n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
295)	2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
296)	Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
297)	Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
298)	n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
299)	iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
300)	n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
301)	2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
302)	1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
303)	2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
304)	n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
305)	3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
306)	2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
307)	1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
308)	n-Hexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
309)	n-Heptyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
310)	n-Octyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
311)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
312)	Methyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
313)	Ethyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
314)	n-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
315)	iso-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
316)	n-Butyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
317)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
318)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
319)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
320)	n-Pentyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
321)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
322)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
323)	1-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
324)	n-Hexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
325)	n-Heptyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
326)	n-Octyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
327)	2-Ethylhexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
328)	Methyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
329)	Ethyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
330)	n-Propyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
331)	iso-Propyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
332)	n-Butyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
333)	2-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
334)	1-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
335)	2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
336)	n-Pentyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
337)	3-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
338)	2-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
339)	1-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
340)	n-Hexyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
341)	n-Heptyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
342)	n-Octyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
343)	2-Ethylhexyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
344)	Methyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
345)	Ethyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
346)	n-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
347)	iso-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
348)	n-Butyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
349)	2-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
350)	1-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
351)	2,2-Dimethylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
352)	n-Pentyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
353)	3-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
354)	2-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
355)	1-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
356)	n-Hexyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
357)	n-Heptyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
358)	n-Octyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
359)	2-Ethylhexyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}

*) o/p steht für ortho- und para-substituiert

Tabelle 4:



Nr.	$R^5 = R^6$	R^1	R^2	n	Position
1)	Methyl	H	H	1	-
2)	Ethyl	H	H	1	-
3)	n-Propyl	H	H	1	-
4)	iso-Propyl	H	H	1	-
5)	n-Butyl	H	H	1	-
6)	2-Methylpropyl	H	H	1	-
7)	1-Methylpropyl	H	H	1	-
8)	2,2-Dimethylpropyl	H	H	1	-
9)	n-Pentyl	H	H	1	-
10)	3-Methylbutyl	H	H	1	-
11)	2-Methylbutyl	H	H	1	-
12)	1-Methylbutyl	H	H	1	-
13)	n-Hexyl	H	H	1	-
14)	n-Heptyl	H	H	1	-
15)	n-Octyl	H	H	1	-
16)	2-Ethylhexyl	H	H	1	-
17)	Methyl	Methyl	Methyl	1	para
18)	Ethyl	Methyl	Methyl	1	para
19)	n-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
20)	iso-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
21)	n-Butyl	Methyl	Methyl	1	para
22)	2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
23)	1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
24)	2,2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
25)	n-Pentyl	Methyl	Methyl	1	para
26)	3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
27)	2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
28)	1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
29)	n-Hexyl	Methyl	Methyl	1	para
30)	n-Heptyl	Methyl	Methyl	1	para
31)	n-Octyl	Methyl	Methyl	1	para
32)	2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	1	para
33)	Methyl	Ethyl	Ethyl	1	para
34)	Ethyl	Ethyl	Ethyl	1	para
35)	n-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
36)	iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
37)	n-Butyl	Ethyl	Ethyl	1	para
38)	2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
39)	1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
40)	2,2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
41)	n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	1	para
42)	3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
43)	2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
44)	1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
45)	n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
46)	n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	1	para
47)	n-Octyl	Ethyl	Ethyl	1	para
48)	2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
49)	Methyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
50)	Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
51)	n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
52)	iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
53)	n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
54)	2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
55)	1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
56)	2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
57)	n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
58)	3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
59)	2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
60)	1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
61)	n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
62)	n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
63)	n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
64)	2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
65)	Methyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
66)	Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
67)	n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
68)	iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
69)	n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
70)	2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
71)	1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
72)	2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
73)	n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
74)	3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
75)	2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
76)	1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
77)	n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
78)	n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
79)	n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
80)	2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
81)	Methyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
82)	Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
83)	n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
84)	iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
85)	n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
86)	2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
87)	1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
88)	2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
89)	n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
90)	3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
91)	2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
92)	1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
93)	n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
94)	n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
95)	n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
96)	2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
97)	Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
98)	Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
99)	n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
100)	iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
101)	n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
102)	2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
103)	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
104)	2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
105)	n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
106)	3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
107)	2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
108)	1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
109)	n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
110)	n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
111)	n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
112)	2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
113)	Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
114)	Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
115)	n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
116)	iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
117)	n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
118)	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
119)	1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
120)	2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
121)	n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
122)	3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
123)	2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
124)	1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
125)	n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
126)	n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
127)	n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
128)	2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
129)	Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
130)	Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
131)	n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
132)	iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
133)	n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
134)	2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
135)	1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
136)	2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
137)	n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
138)	3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
139)	2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
140)	1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
141)	n-Hexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
142)	n-Heptyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
143)	n-Octyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
144)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
145)	Methyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
146)	Ethyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
147)	n-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
148)	iso-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
149)	n-Butyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
150)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
151)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
152)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
153)	n-Pentyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
154)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
155)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
156)	1-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
157)	n-Hexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
158)	n-Heptyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
159)	n-Octyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
160)	2-Ethylhexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
161)	Methyl	Methoxy	Methoxy	1	para
162)	Ethyl	Methoxy	Methoxy	1	para
163)	n-Propyl	Methoxy	Methoxy	1	para
164)	iso-Propyl	Methoxy	Methoxy	1	para
165)	n-Butyl	Methoxy	Methoxy	1	para
166)	2-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
167)	1-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
168)	2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
169)	n-Pentyl	Methoxy	Methoxy	1	para
170)	3-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
171)	2-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
172)	1-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
173)	n-Hexyl	Methoxy	Methoxy	1	para
174)	n-Heptyl	Methoxy	Methoxy	1	para
175)	n-Octyl	Methoxy	Methoxy	1	para
176)	2-Ethylhexyl	Methoxy	Methoxy	1	para
177)	Methyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
178)	Ethyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
179)	n-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
180)	iso-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
181)	n-Butyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
182)	2-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
183)	1-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
184)	2,2-Dimethylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
185)	n-Pentyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
186)	3-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
187)	2-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
188)	1-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
189)	n-Hexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
190)	n-Heptyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
191)	n-Octyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
192)	2-Ethylhexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
193)	Methyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
194)	Ethyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
195)	n-Propyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
196)	iso-Propyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
197)	n-Butyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
198)	2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
199)	1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
200)	2,2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
201)	n-Pentyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
202)	3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
203)	2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
204)	1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
205)	n-Hexyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
206)	n-Heptyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
207)	n-Octyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
208)	2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	2	o/p ^{*)}
209)	Methyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
210)	Ethyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
211)	n-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
212)	iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
213)	n-Butyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
214)	2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
215)	1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
216)	2,2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
217)	n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}
218)	3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p ^{*)}

EP 0 916 335 A2

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
219)	2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p [*])
220)	1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p [*])
221)	n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p [*])
222)	n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p [*])
223)	n-Octyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p [*])
224)	2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p [*])
225)	Methyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
226)	Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
227)	n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
228)	iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
229)	n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
230)	2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
231)	1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
232)	2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
233)	n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
234)	3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
235)	2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
236)	1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
237)	n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
238)	n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
239)	n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
240)	2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p [*])
241)	Methyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
242)	Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
243)	n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
244)	iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
245)	n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
246)	2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
247)	1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
248)	2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
249)	n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
250)	3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
251)	2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
252)	1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
253)	n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
254)	n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
255)	n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])
256)	2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p [*])

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
257)	Methyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
258)	Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
259)	n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
260)	iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
261)	n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
262)	2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
263)	1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
264)	2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
265)	n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
266)	3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
267)	2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
268)	1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
269)	n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
270)	n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
271)	n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
272)	2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p ^{*)}
273)	Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
274)	Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
275)	n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
276)	iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
277)	n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
278)	2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
279)	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
280)	2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
281)	n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
282)	3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
283)	2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
284)	1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
285)	n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
286)	n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
287)	n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
288)	2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
289)	Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
290)	Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
291)	n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
292)	iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
293)	n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
294)	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}

EP 0 916 335 A2

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
295)	1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
296)	2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
297)	n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
298)	3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
299)	2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
300)	1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
301)	n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
302)	n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
303)	n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
304)	2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p ^{*)}
305)	Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
306)	Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
307)	n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
308)	iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
309)	n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
310)	2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
311)	1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
312)	2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
313)	n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
314)	3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
315)	2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
316)	1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
317)	n-Hexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
318)	n-Heptyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
319)	n-Octyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
320)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p ^{*)}
321)	Methyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
322)	Ethyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
323)	n-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
324)	iso-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
325)	n-Butyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
326)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
327)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
328)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
329)	n-Pentyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
330)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
331)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
332)	1-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
333)	n-Hexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
334)	n-Heptyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
335)	n-Octyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
336)	2-Ethylhexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p ^{*)}
337)	Methyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
338)	Ethyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
339)	n-Propyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
340)	iso-Propyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
341)	n-Butyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
342)	2-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
343)	1-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
344)	2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
345)	n-Pentyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
346)	3-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
347)	2-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
348)	1-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
349)	n-Hexyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
350)	n-Heptyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
351)	n-Octyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
352)	2-Ethylhexyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p ^{*)}
353)	Methyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
354)	Ethyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
355)	n-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
356)	iso-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
357)	n-Butyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
358)	2-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
359)	1-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
360)	2,2-Dimethylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
361)	n-Pentyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
362)	3-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
363)	2-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
364)	1-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
365)	n-Hexyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
366)	n-Heptyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
367)	n-Octyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}
368)	2-Ethylhexyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p ^{*)}

*) o/p steht für ortho- und para-substituiert

Beispiel 4

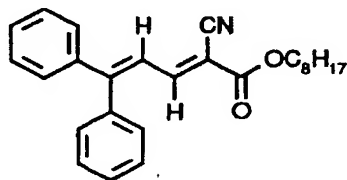
Standardisierte Methode zur Bestimmung der Photostabilität (Suntest)

5 [0079] Eine 5 Gew.-%ige alkoholische Lösung des zu prüfenden Lichtschutzmittels wird mittels einer Eppendorfpipette (20 µl) auf die Auftragsfläche eines Glasplättchens aufgetragen. Durch die Anwesenheit des Alkohols verteilt sich die Lösung gleichmäßig auf der aufgerauten Glasoberfläche. Die aufgetragene Menge entspricht der Menge an Lichtschutzmittel, die in Sonnencremes zur Erreichung eines mittleren Lichtschutzfaktors benötigt wird. Bei der Prüfung werden jeweils 4 Glasplättchen bestrahlt. Die Abdampfzeit und die Bestrahlung betragen je 30 Minuten. Die Glasplättchen werden während des Bestrahle-

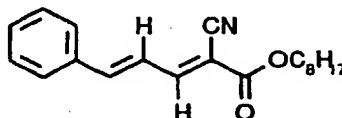
10 ns durch eine Wasserkühlung, die sich am Boden des Suntestgerätes befindet, leicht gekühlt. Die Temperatur innerhalb des Suntestgerätes beträgt während der Bestrahlung 40°C. Nachdem die Proben bestrahlt worden sind, werden sie mit Ethanol in einen dunklen 50 ml Meßkolben gewaschen und mit dem Photometer vermessen. Die Blindproben werden ebenso auf Glasplättchen aufgetragen und 30 Minuten bei Raumtemperatur abgedampft. Wie die anderen Proben werden sie mit Ethanol abgewaschen und auf 100 ml verdünnt und vermessen.

15 Vergleichsversuche bez. Photostabilität:

20 1.



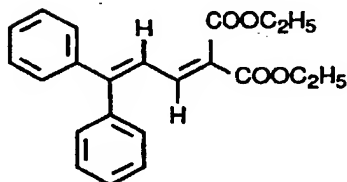
Photostabilität: 98%



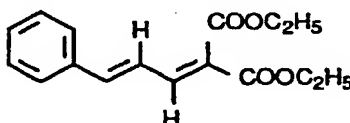
Photostabilität: 0%

30 [0080]

35 2.



Photostabilität: 98%



Photostabilität: 27%

50 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Emulsionen für kosmetische Zwecke

[0081] Alle öllöslichen Bestandteile werden in einem Rührkessel auf 85°C erwärmt. Wenn alle Bestandteile geschmolzen sind, bzw. als Flüssigphase vorliegen, wird die Wasserphase unter Homogenisieren eingearbeitet. Unter Rühren wird die Emulsion auf ca. 40°C abgekühlt, parfümiert, homogenisiert und dann unter ständigem Rühren auf 25°C abgekühlt.

Zubereitungen

Beispiel 5

5 [0082]

Zusammensetzung für die Lippenpflege	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Eucerinum anhydricum
10,00	Glycerin
10,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	Zink Oxid
4,00	Castoröl
4,00	Pentaerythrityl Stearat/caprat/Caprylat Adipat
3,00	Glyceryl Stearat SE
2,00	Bienenwachs
2,00	Microkristallines Wachs
2,00	Quaternium-18 Bentonit
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

Beispiel 6

[0083]

Zusammensetzung für die Lippenpflege	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Eucerinum anhydricum
10,00	Glycerin
10,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	Zink Oxid
4,00	Castoröl
4,00	Pentaerythrityl Stearat/caprat/Caprylat Adipat
3,00	Glyceryl Stearat SE
2,00	Bienenwachs
2,00	Microkristallines Wachs
2,00	Quaternium-18 Bentonit

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

Zusammensetzung für die Lippenpflege	
Massengehalt (Gew.-%)	
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

Beispiel 7

[0084]

Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
10,00	Octyl Methoxycinnamat
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
6,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
5,00	Mineral Öl
5,00	Isoamyl p-Methoxycinnamat
5,00	Propylen Glycol
3,00	Jobba Öl
3,00	4-Methylbenzyliden Campher
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00	Dimethicon
0,50	PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
0,50	Tocopheryl Acetat
0,50	Phenoxyethanol
0,20	EDTA

Beispiel 8

[0085]

Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
10,00	Octyl Methoxycinnamat
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
6,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten	
Massengehalt (Gew.-%)	
5,00	Mineral Öl
5,00	Isoamyl p-Methoxycinnamat
5,00	Propylen Glycol
3,00	Joboba Öl
3,00	4-Methylbenzyliden Campher
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00	Dimethicon
0,50	PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
0,50	Tocopheryl Acetat
0,50	Phenoxyethanol
0,20	EDTA

Beispiel 9

[0086]

Fettfreies Gel	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
7,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
5,00	Glycerin
5,00	PEG-25 PABA
1,00	4-Methylbenzyliden Campher
0,40	Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer
0,30	Imidazolidinyl Urea
0,25	Hydroxyethyl Cellulose
0,25	Sodium Methylparaben
0,20	Disodium EDTA
0,15	Fragrance
0,15	Sodium Propylparaben
0,10	Sodium Hydroxid

EP 0 916 335 A2

Beispiel 10

[0087]

5

10

15

20

25

30

Fettfreies Gel		
Massengehalt (Gew.-%)		
ad 100		Wasser
8,00		Octyl Methoxycinnamat
7,00		Titanium Dioxid
5,00		Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
5,00		Glycerin
5,00		PEG-25 PABA
1,00		4-Methylbenzyliden Campher
0,40		Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer
0,30		Imidazolidinyl Urea
0,25		Hydroxyethyl Cellulose
0,25		Sodium Methylparaben
0,20		Disodium EDTA
0,15		Fragrance
0,15		Sodium Propylparaben
0,10		Sodium Hydroxid

Beispiel 11

[0088]

35

40

45

50

55

Sonnencreme (LSF 20)		
Massengehalt (Gew.-%)		
ad 100		Wasser
8,00		Octyl Methoxycinnamat
8,00		Titanium Dioxid
6,00		PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00		Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
6,00		Mineral Öl
5,00		Zink Oxid
5,00		Isopropyl Palmitat
5,00		Imidazolidinyl Urea
3,00		Jojoba Öl
2,00		PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

Sonnencreme (LSF 20)	
Massengehalt (Gew.-%)	
1,00	4-Methylbenzyliden Campher
0,60	Magnesium Stearat
0,50	Tocopheryl Acetat
0,25	Methylparaben
0,20	Disodium EDTA
0,15	Propylparaben

Beispiel 12

[0089]

Sonnencreme (LSF 20)	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
8,00	Titanium Dioxid
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
6,00	Mineral Öl
5,00	Zink Oxid
5,00	Isopropyl Palmitat
5,00	Imidazolidinyl Urea
3,00	Johoba Öl
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00	4-Methylbenzyliden Campher
0,60	Magnesium Stearat
0,50	Tocopheryl Acetat
0,25	Methylparaben
0,20	Disodium EDTA
0,15	Propylparaben

Beispiel 13

[0090]

5

10

15

20

25

30

Sonnencreme wasserfest	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Propylene Glycol
4,00	Isopropyl Palmitat
4,00	Caprylic/Capric Triglycerid
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
4,00	Glycerin
3,00	Jojoba Öl
2,00	4-Methylbenzyliden Campher
2,00	Titanium Dioxid
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,50	Dimethicon
0,70	Magnesium Sulfat
0,50	Magnesium Stearat
0,15	Fragrance

35 Beispiel 14

[0091]

40

45

50

55

Sonnencreme wasserfest	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Propylene Glycol
4,00	Isopropyl Palmitat
4,00	Caprylic/Capric Triglycerid
5,00	Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
4,00	Glycerin
3,00	Jojoba Öl
2,00	4-Methylbenzyliden Campher

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

Sonnencreme wasserfest	
Massengehalt (Gew.-%)	
2,00	Titanium Dioxid
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,50	Dimethicon
0,70	Magnesium Sulfat
0,50	Magnesium Stearat
0,15	Fragrance

Beispiel 15

[0092]

Sonnenmilch (LSF 6)	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
10,00	Mineral Öl
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Isopropyl Palmitat
3,50	Octyl Methoxycinnamat
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
3,00	Caprylic/Capric Triglycerid
3,00	Jojoba Öl
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
0,70	Magnesium Sulfat
0,60	Magnesium Stearat
0,50	Tocopheryl Acetat
0,30	Glycerin
0,25	Methylparaben
0,15	Propylparaben
0,05	Tocopherol

Beispiel 16

[0093]

5

10

15

20

25

30

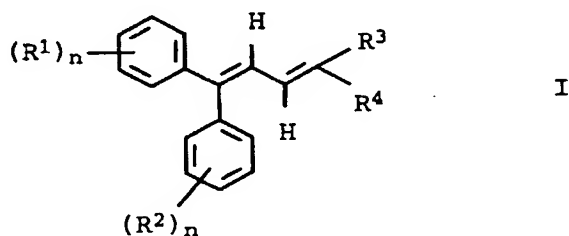
Sonnenmilch (LSF 6)	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
10,00	Mineral Öl
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Isopropyl Palmitat
3,50	Octyl Methoxycinnamat
5,00	Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
3,00	Caprylic/Capric Triglycerid
3,00	Jojoba Öl
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
0,70	Magnesium Sulfat
0,60	Magnesium Stearat
0,50	Tocopheryl Acetat
0,30	Glycerin
0,25	Methylparaben
0,15	Propylparaben
0,05	Tocopherol

35 Patentansprüche

1. Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,

40

45



50 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

55

R^3 Wasserstoff, COOR^5 , COR^5 , CONR^5R^6 , CN , $\text{O}=\text{S}(-\text{R}^5)=\text{O}$, $\text{O}=\text{S}(-\text{OR}^5)=\text{O}$, $\text{R}^7\text{O}-\text{P}(-\text{OR}^8)=\text{O}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkenyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkenyl}$, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

R^4 COOR^6 , COR^6 , CONR^5R^6 , CN , $\text{O}=\text{S}(-\text{R}^6)=\text{O}$, $\text{O}=\text{S}(-\text{OR}^6)=\text{O}$, $\text{R}^7\text{O}-\text{P}(-\text{OR}^8)=\text{O}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkenyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkenyl}$, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

R^5 bis R^8 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkenyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkenyl}$, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3;

wobei die Variablen R^3 bis R^8 untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

2. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 als photostabile UV-A-Filter.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2 als UV-Stabilisator in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen.

4. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylamino}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Dialkylamino}$, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

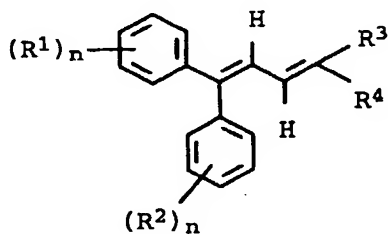
R^3 Wasserstoff, COOR^5 , COR^5 , CONR^5R^6 , CN , $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

R^4 COOR^6 , COR^6 , CONR^5R^6 , CN , $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

R^5 und R^6 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3.

5. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlichen Haare gegen UV-Licht im Bereich von 280 bis 400 nm, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch und pharmazeutisch geeigneten Träger, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen, als photostabile UV-Filter wirksame Mengen von Verbindungen der Formel I

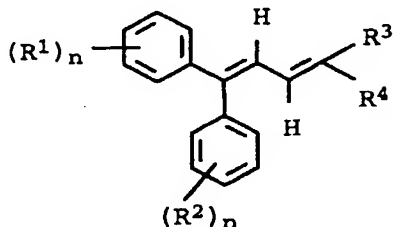


I

enthalten, in der die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben.

6. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen gemäß Anspruch 5, enthaltend als UV-A-Filter Verbindungen der Formel I, in der die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 4 haben.

7. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia,



Ia

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_{12} -Alkylamino, C_1 - C_{12} -Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

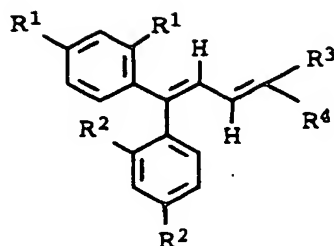
R^3 $COOR^5$, $CONR^5R^6$;

R^4 $COOR^6$, $CONR^5R^6$;

R^5 und R^6 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3, wobei R^3 und R^4 nicht $COOCH_3$ sein dürfen, wenn R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten.

8. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ib,



Ib

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

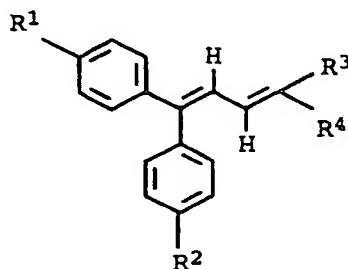
R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxycarbonyl;

R^3 $COOR^5$, $CONR^5R^6$;

R^4 $COOR^6$, $CONR^5R^6$;

R^5 und R^6 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei R^3 und R^4 nicht $COOCH_3$ sein dürfen, wenn R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten.

9. 4,4'-Diarylbutadiene der Formel Ic,



Ic

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxycarbonyl;

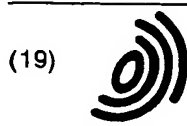
R^3 $COOR^5$, $CONR^5R^6$;

R^4 $COOR^6$, $CONR^5R^6$;

R^5 und R^6 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei R^3 und R^4 nicht $COOCH_3$ sein dürfen, wenn R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten.

10. Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Arzneimittel.

11. Pharmazeutische Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wirksame Menge mindestens einer der Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 916 335 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
14.01.2004 Patentblatt 2004/03

(43) Veröffentlichungstag A2:
19.05.1999 Patentblatt 1999/20

(21) Anmeldenummer: 98114967.7

(22) Anmeldetag: 10.08.1998

(51) Int Cl.7: **A61K 7/42**, C07C 309/58,
C07C 309/59, C07C 309/44,
C07C 233/40, C07C 69/738,
C07C 69/618, A61K 31/16,
A61K 31/21, A61K 31/275

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 13.08.1997 DE 19735093
22.10.1997 DE 19746654
15.12.1997 DE 19755649

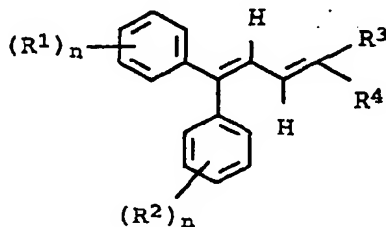
(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Habeck, Thorsten, Dr.**
67149 Meckenheim (DE)

- **Haremza, Sylke, Dr.**
69151 Neckargemünd (DE)
- **Schehlmann, Volker, Dr.**
67354 Römerberg (DE)
- **Westenfelder, Horst**
67435 Neustadt (DE)
- **Wünsch, Thomas, Dr.**
67346 Speyer (DE)
- **Drögemüller, Michael, Dr.**
68167 Mannheim (DE)
- **Bomm, Volker, Dr.**
66539 Neunkirchen (DE)

(54) **Photostabile UV-Filter enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen**

(57) Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,

**I**

in der die Variablen die in der Beschreibung erläuterte Bedeutung haben, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

EP 0 916 335 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 4967

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,Y	US 4 950 467 A (CHARALAMBOS J. PHALANGAS) 21. August 1990 (1990-08-21) * das ganze Dokument *	1-6,10, 11	A61K7/42 C07C309/58 C07C309/59 C07C309/44 C07C233/40 C07C69/738 C07C69/618 A61K31/16 A61K31/21 A61K31/275
D,Y	WO 91 11989 A (L'ORÉAL) 22. August 1991 (1991-08-22) * das ganze Dokument *	1-6,10, 11	
X	KATO T. ET AL.: "Studies on ketene and its derivatives. LXXIV. Carroll reaction of 1,1-diphenyl-2-propynyl acetoacetate" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN., Bd. 23, Nr. 10, Oktober 1975 (1975-10), Seiten 2263-2267, XP002261504 PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN. TOKYO., JP ISSN: 0009-2363 * das ganze Dokument *	7-9	
X	MARTELLI J. ET AL.: "Réactions avec le diazométhane d'esters cinnamylidène maloniques ou cyanacétiques et des malononitriles correspondants; thermolyse des pyrazolines obtenues" BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE. PART.2, Nr. 11-12, - 1977 Seiten 1182-1186, XP002261505 SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE. PARIS., FR ISSN: 0037-8968 * das ganze Dokument *	7-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) A61K C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. November 2003	Prüfer Beslier, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 4967

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	<p>KATO T. ET AL.: "Reaction of diazomethane with 2-acetyl-5,5-diphenyl-2,4-pentadienoic acid and related compounds" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN., Bd. 24, Nr. 12, - Dezember 1976 (1976-12) Seiten 3034-3038, XP002261506 PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN. TOKYO., JP ISSN: 0009-2363 * das ganze Dokument *</p> <p>-----</p>	7-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. November 2003	
		Prüfer Beslier, L	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 (03.02.92) (P04.003)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 4967

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-11-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4950467 A	21-08-1990	KEINE	
WO 9111989 A	22-08-1991	FR 2658075 A1	16-08-1991
		AT 96654 T	15-11-1993
		AU 652742 B2	08-09-1994
		AU 7310591 A	03-09-1991
		CA 2076003 A1	15-08-1991
		DE 69100593 D1	09-12-1993
		DE 69100593 T2	31-03-1994
		DK 514491 T3	29-11-1993
		EP 0514491 A1	25-11-1992
		ES 2060370 T3	16-11-1994
		WO 9111989 A1	22-08-1991
		JP 2975682 B2	10-11-1999
		JP 5504572 T	15-07-1993
		PT 96709 A ,B	31-10-1991
		US 5587150 A	24-12-1996
		US 5576354 A	19-11-1996
		ZA 9101104 A	27-11-1991

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)